

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-079862

(43)Date of publication of application : 20.03.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/113

(21)Application number : 63-233336

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1988

(72)Inventor : TSUJI NOBUYUKI

TEJIMA TAKASHI

IIDA TOMOHIDE

ITAKURA TAKAYUKI

## (54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT CARRIER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of blocking by using the subject carrier of a resin in which the resin eluted is 2-7% based on the total amount of the resin.

CONSTITUTION: The developer carrier is constituted of a carrier covered with a core material with a coating resin, and the coating resin is composed of a cross-linked resin of an acrylic type resin and a melamine resin, and has the ratio of the resin eluted with an org. solvent to the total amount of the resin of 2-7%. The org. solvent such as toluene, xylene or methyl ethyl ketone etc. independently, and a mixed solvent contg. two or more kinds thereof are used for the acrylic resin, and the org. solvent such as methyl ethyl ketone, xylene or n-butanol, etc., independently or a mixed solvent contg. two or more kinds thereof are used for the melamine resin. Thus, the stable supplying performance of the carrier, without generating blocking is obtd., even if the carrier is preserved in a vessel with a small volume.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-79862

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月20日

G 03 G 9/113

7265-2H G 03 G 9/10 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 現像剤用キャリア

⑯ 特 願 昭63-233336

⑰ 出 願 昭63(1988)9月16日

⑱ 発 明 者	辻	伸	行	大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号	三田工業株式会社
				内	
⑲ 発 明 者	手	嶋	孝	大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号	三田工業株式会社
				内	
⑳ 発 明 者	飯	田	智 英	大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号	三田工業株式会社
				内	
\(21\) 発 明 者	板	倉	隆 行	大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号	三田工業株式会社
				内	
\(22\) 出 願 人	三田工業株式会社			大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号	

#### 明細書

##### 1. 発明の名称

現像剤用キャリア

##### 2. 特許請求の範囲

アクリル樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分をコア剤に被覆したキャリアにおいて、

被覆樹脂全体に対して、有機溶剤への溶出樹脂の割合が2乃至7%であることを特徴とする現像剤用キャリア。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真法、静電印刷法等に使用する現像剤用キャリアに関し、より詳細には高温高湿下においてもブロッキングを発生せず、耐久性及び長期保存性に優れた現像剤用キャリアに関する。(従来技術及びその問題点)

二成分現像剤を用いる電子写真法は、結着樹脂樹脂中に着色剤が分散された着色樹脂粒子であるトナーと磁性キャリアとを混合し、この二成分現像剤を内部に磁石を備えた現像スリーブ上に供給

して、この組成物から成る磁気ブラシを形成させ、静電潜像を有する光導電性物質から成る感光層にこの磁気ブラシを摺擦せしめることにより、トナー像を感光層上に形成させる。トナーは磁性キャリアとの摩擦によって所望の摩擦電荷を所得し、磁気ブラシ上のトナーが感光層上の静電潜像へ静電気力等によって移行して付着し静電潜像の現像が行われる。そして、現像によって得られた感光層上のトナー像は転写紙等の転写材上に転写され、熱または圧力によって転写材上に定着されて画像形成がなされる。

そして、上記磁性キャリアとしてはトナーのスベントの防止、電気抵抗の調整、流動性(攪拌性)の付与等のために磁性のコア材を樹脂によって被覆した所謂樹脂被覆キャリアが一般的になってきている。そして、被覆樹脂について研究が成され、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の各種樹脂が使用されている。

しかしながら従来の樹脂被覆キャリアは未だ耐久性が乏しいために現像操作の繰返しとともに

コア材より被覆樹脂が剥がれたり、また樹脂が吸湿性を示すために環境によってトナー帯電量が変動するという欠点を有している。そこで、特開昭60-57352号公報、特開昭62-262057号公報にはアクリル系樹脂とメラミン樹脂を架橋した樹脂成分を用いた樹脂被覆キャリアを用いることにより、上記欠点を克服することがなされている。

一方、近年においては複写機等の画像形成装置は設置面積の狭小化にともない小型化がはかられ、またオフィス用の複写機だけでなく一般の家庭用の複写機が開発されより一層の小型化がなされている。そして、家庭用の複写機においてはメンテナンスフリー化のために感光体として無害の有機感光体を用い、現像剤が収容された現像器、クリーニング装置等が感光体とともに一体化された所謂プロセスユニットが開発され、現像剤或いは感光体の寿命とともにユーザーが使用済みのプロセスユニットを廃棄し、新しいプロセスユニットと交換する方法が採用されている。そして、装置の小型化にともないプロセスユニットも極めて小さ

くなり、現像器中の現像剤収容部分の容積も非常に狭くなっている。また、長期間の保存による現像剤にかかる加重や、プロセスユニットになったため複写機への装着時に従来のトナーカートリッジのように簡単に振ることができないので、収容される現像剤にはかなりの圧力がかかったままになり、輸送及び保存時の温度変化によって現像剤がブロッキングして現像器内に補給されなくなってしまうという問題点が発生している。

ところが、アクリル系樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分を用いて耐久性、耐環境性を向上させた樹脂被覆キャリアを使用しても、ある程度の成果をあげるものもあるが性能が安定せず、製造ロットによっては温度及び圧力のかかった状態において現像剤がブロッキングしてしまい、現像スリーブへのトナーの補給性の著しく低下させたり、たとえ補給されたとしても現像スリーブ上に正常な磁気ブラシが形成できない場合があった。

本発明は上述する点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的はその耐久性、耐環境性に優れ

安定した現像特性をしめし、容積の小さい容器に長期間保存されてもブロッキングを発生することなく安定した補給性能の得られる現像剤用キャリアを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、有機溶剤に対する溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%であるアクリル系樹脂とメラミン樹脂とが架橋した被覆樹脂がコア材に被覆された現像剤用キャリアを用いることにより本発明の目的が達成される。

(作用)

本発明は現像剤用キャリアとして、有機溶剤への溶出樹脂の割合が一定範囲にあるアクリル系樹脂とメラミン樹脂とを架橋した樹脂成分をコア材に被覆した樹脂被覆キャリアを用いることを特徴とする。

アクリル系樹脂とメラミン樹脂との架橋反応は一般的に言ってアクリル樹脂の溶解した溶液とメラミン樹脂の溶解した溶液を混合して、この混合溶液をコア材の表面に均一にスプレーし、高温蒸

気下で溶剤の除去、乾燥、硬化反応を進行させることにより行われる。本発明者らは前述した問題点を解決するために更に検討を加えたところ、樹脂の使用比、硬化温度、硬化時間を制御しても製造ロット毎の不良キャリアの発生を十分に抑えることはできず、各ロット毎に製造されたキャリアから一部を採取し、未架橋のアクリル系重合体を溶解させる溶剤によってテトラヒドロフラン等の溶出樹脂の割合を測定し、溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%のものを使用すると収容容積の狭い現像剤収容容器に高温下、長期間保存されてもブロッキングを発生することなく良好な補給性、穂立ち形成性及び流動性が得られることを見出したのである。

溶出樹脂の割合が上記範囲を越えるものは、ブロッキングを発生して現像剤収容部から現像器へ現像剤が落下しなかったり、また、たとえ補給されたとしてもスリーブ上で正常な磁気ブラシを形成できず、上記範囲よりも少ない場合は過度の架橋構造のために現像時にトナー帯電量が上昇しす

ぎて、画像濃度が低下する。

樹脂被服キャリアの製造方法について説明すると、アクリル系樹脂とメラミン樹脂のそれぞれの樹脂溶液を作成する。

有機溶剤としては、アクリル系樹脂に対してはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トリクロロエタン等の単独或いは二種以上の混合溶剤が使用される。また、メラミン樹脂に対してはメチルエチルケトン、キシレン、n-ブタノール、メチルシクロヘキサン、等の単独或いは二種以上の混合溶剤が使用される。

本発明において使用されるアクリル系樹脂は未反応のヒドロキシ基を有するものであり、メラミン樹脂中のアルコキシ化メチロール基との比が1:1乃至1:10になるように使用する樹脂比を選択して上記溶剤中に溶解させる。

そして、両液を混合してコア材料表面に均一になるように被覆し、乾燥、焼き付けを行う。

硬化焼き付けする温度は100乃至300℃、特に150乃至200℃で反応させることが好ま

しく、また硬化時間は適宜選択できるが30秒〜2時間の間から好ましい時間を選択して焼き付けを行う。

本発明に使用されるコア材としては、酸化鉄、還元鉄、銅、フェライト、ニッケル、コバルト等やこれら亜鉛、アルミニウム等との合金などが挙げられるが、電気抵抗の環境及び経時変化が小さく、柔らかい穂の形成できるフェライト系粒子が好ましい。例えば、Zn系フェライト、Ni系フェライト、Cu系フェライト、Mn系フェライト、Ni-Zn系フェライト、Mn-Mg系フェライト、Cu-Mg系フェライト、Mn-Zn系フェライト、Mn-Cu-Zn系フェライト等が挙げられる。特に、Mn-Cu-Zn系フェライトが好ましい。これらコア材の粒径は10乃至200 $\mu$ m、好ましくは30乃至150 $\mu$ mのものが使用され、飽和磁化は35乃至70emu/g 特に40乃至85emu/gのものが好ましく使用される。そして、コア材に前記アクリル系樹脂にメラミン樹脂が架橋した樹脂成分を被覆したキャリアの被

覆樹脂の被覆量は適宜選択でき、生成されたキャリアの体積固有抵抗が一般に $10^4$ 乃至 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 、好ましくは $10^7$ 乃至 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ (印加電圧1000V時)になるように作成される。

そして、上記得られたキャリアはテトラヒドロフラン等の有機溶剤によって、未架橋のアクリル系重合体を溶出させる。これによって、溶出樹脂の割合が樹脂全体当たり2乃至7%の範囲にないものは、被覆及び硬化反応で不敵があったとして不良キャリアと判断できる。

上記キャリアと現像剤を構成するトナーとしては、キャリアとの帯電特性及び定着性を考慮して選択された結着樹脂中に着色剤、電荷制御剤、必要に応じて磁性材料を分散させた粒径が5乃至30 $\mu$ mの樹脂粒子が使用される。

結着樹脂としては、ポリスチレン等のビニル芳香族樹脂、アクリル系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂、オレフィン樹脂等の一般

の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が使用される。

着色剤としては、一般にこの分野で使用されている従来公知の着色剤が使用できるが、特に、カーボンブラック、ランプブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジニイエロー、スレニイエローG、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラゾロンレッド、リソールレッド、ロードミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベنگル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレート等、またはC.I.Solvent Yellow60、C.I.Solvent Red 27、C.I.Solvent Blue 35等の油性染料などが例示される。これらの着色剤は、一種または二種以上混合して用いられ。また、電荷制御剤もこの分野で使用されている従来公

知の電荷制御剤が使用できるが、例えばニグロシンベース、オイルブラック、スピロンブラック等の油溶性染料や、ナフテン酸の金属塩や、脂肪酸金属石鹼、樹脂酸石鹼等を挙げることができる。

更に、トナー中に含有される他の添加剤としては、流動性向上剤、定着助剤としてのシリカ、アルミナ等や、オフセット防止剤として各種ワックス類が挙げられる。

また、前記キャリアと該トナーが混合された現像剤に外添剤を添加混合してもよく、これら外添剤としては研磨剤、流動性向上剤あるいはフィルミング防止剤等の従来よりこの分野で使用されている外添剤を挙げることかできる。例えば、アルミナ、シリカ等の無機系微粉末やシリコン樹脂、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、弗素樹脂等の重合体微粉末が挙げられる。

以下、実験例によって本発明を更に詳細に説明する。尚、本発明がこれによって限定されるものではない。

#### (実験例)

また、サンプル7として、粒径120 $\mu$ mのフェライト粒子を用い、以上実施例5と同一条件にて樹脂被覆キャリアを作成した。

上記生成された樹脂被覆キャリアを各10gずつ秤量し、THFにて未反応の樹脂成分を溶出除去した。

そして、溶出前の被覆樹脂量(x)及び溶出後の被覆樹脂量(y)をそれぞれ測定した。

これにより溶出樹脂の割合(R)を以下の計算式によって算出した。

$$R(\%) = \frac{x-y}{x} \times 100$$

また、上記各キャリアについて長期保存性、高温ブロッキング性及び実写画像濃度について調査したところ以下の表の結果をしめした。

(以下、余白)

コア材として、粒径80 $\mu$ mのフェライト粒子を用い、ヒドロキシル基含有アクリルスチレン樹脂溶液とメトキシメチル化メラミン樹脂溶液を混合してコア材に吹きつけ被覆、乾燥し、更に硬化させた後、解砕、分級して樹脂被覆キャリアを作成した。その際、硬化させる条件を下記の表に示す様に様々に変更した。

表-1

サンプル	硬化温度 (℃)	硬化時間 (hrs)
1	150	2.5
2	150	2.0
3	150	1.5
4	165	1.2
5	150	1.0
6	150	0.5

表-1

サンプル	1	2	3	4	5	6	7
R(%)	0	2.05	4.10	5.21	6.97	9.93	12.2
長期保存性	○	○	○	○	△	×	×
高温ブロッキング性	○	○	○	○	△	×	×
画像濃度	×	△	○	○	○	○	○

図中

(長期保存性)

○・・・1年以上  
△・・・3ヶ月～1年以内  
×・・・3ヶ月以内

(高温ブロッキング性)

○・・・ブロッキングなし  
△・・・指で押すとくずれ  
×・・・指で押してもくずれない

(画像濃度)

○・・・1.2以上  
△・・・1.0～1.2  
×・・・1.0以下

実験例より、溶出樹脂の割合がブロッキング、長期保存性、画像特性に大きく影響を与えること、及び特定の溶出樹脂の割合のものが良好な結果を与えることがわかる。

(発明の効果)

本発明によれば、プロセスユニット等の狭小の現像剤収容容器に収容される現像剤が現像剤収容容器中でブロッキングすることが防止でき、安定した画像形成が行える。また、耐久性、流動性に優れるため長期間高品質の画像が得られる。また、現像剤収容容器の縮小化ができ、梱包時の省スペース化も可能となる。

特許出願人 三田工業株式会社